

LAMINATED POLYESTER SHEET

Patent number: JP9267455
Publication date: 1997-10-14
Inventor: SHITAMACHI MASAHIRO; MURAKAMI MASUO;
YOSHIMURA MASAHIKO
Applicant: UNITIKA LTD
Classification:
- international: **B32B27/36; C08G63/127; B32B27/36; C08G63/00;**
(IPC1-7): C08G63/127; B32B27/36
- european:
Application number: JP19960079806 19960402
Priority number(s): JP19960079806 19960402

Report a data error here

Abstract of JP9267455

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a laminated polyester sheet, which is free from being whitened by heating germicidal treatment by a method wherein an intermediate layer consisting of polyester having a glass transition point in a specific temperature range, and a skin layer consisting of polyester having a glass transition point in an another specific temperature range are provided on a polyester sheet having a specific structural unit. **SOLUTION:** A polyester sheet containing structured units expressed by formulas I and II (Ar<1> and Ar<2> are each a benzene ring which may be replaced with an alkyl group or a halogen atom, and X represents a methylene group in which an hydrogen atom may be replaced with a methyl group, a sulfonyl group, a carbonyl group, a cyclohexylene group, an S atom, an O atom.) as main components, is formed. A laminated polyester sheet is formed by laminating an intermediate layer consisting of polyester having 100 to 145 deg.C glass transition point, and a skin layer consisting of polyester having 100 to 145 deg.C glass transition point on the polyester sheet. A weight ratio of the intermediate layer to the skin layer is preferably 60/40 to 97/3.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-267455

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36			B 3 2 B 27/36	
// C 0 8 G 63/127	N L P		C 0 8 G 63/127	N L P

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-79806

(22) 出願日 平成8年(1996)4月2日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 下町 正広

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ
株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 村上 益雄

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ
株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 吉村 政彦

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ
株式会社宇治プラスチック工場内

(54) 【発明の名称】 積層ポリエステルシート

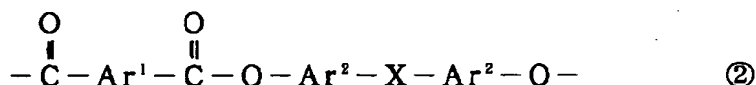
(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、透明性、加工性等が良好で、飲食料
品用容器の成形における絞り加工等の延伸がかけられた
場合でも、加熱殺菌処理で白化することのない積層ポリ
エステルシートを提供する。

【解決手段】 ガラス転移点が78~95℃のポリエステル
からなる中間層と、ガラス転移点が100~145℃のポリ
エステルからなる表皮層とで構成された積層ポリエステ
ルシートであって、該シートを構成するポリエステルが
エチレンテレフタレート単位と特定のアリレート単位と
を主成分として含有するものである積層ポリエステルシ
ート。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス転移点が78～95℃のポリエステルからなる中間層と、ガラス転移点が 100～145℃のポリエステルからなる表皮層とで構成された積層ポリエステルシートであって、該シートを構成するポリエステルが



(式中、 Ar^1 及び Ar^2 はベンゼン環を表し、ベンゼン環はアルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。また、Xはメチレン基、スルホニル基、カルボニル基、シクロヘキシレン基、硫黄原子又は酸素原子を表し、メチレン基の水素原子はメチル基で置換されていてもよい。)

【請求項 2】 中間層と表皮層の重量比が、60/40～97/3である請求項 1 記載の積層ポリエステルシート。

【請求項 3】 中間層を構成するポリエステルの全部もしくは一部に、リサイクルされたポリエステルが用いられてなる請求項 1 又は 2 記載の積層ポリエステルシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、透明性、加工性等に優れた積層ポリエステルシートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、透明なシートとしては、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリアリレート (PAR) 等からなるものが知られている。しかし、これらのシートには一長一短があり、その応用分野も限定されたものであった。

【0003】例えば、軟質ポリ塩化ビニルを用いたシートは、透明性、衝撃強度、加工性等に優れているが、可塑剤のマイグレーションが問題となる。一方、硬質塩化ビニルやポリメチルメタクリレートを用いたシートは、透明性に優れているが、衝撃強度が低く、加工性に劣るという問題があった。

【0004】また、ポリカーボネートを用いたシートは、耐熱性、透明性、衝撃強度等は良好であるが、ガラス転移点が高すぎて加工性が非常に劣るという問題があった。さらに、PETを用いたシートは、衝撃強度、透明性、加工性、耐薬品性等は良好ではあるが、耐熱性が必ずしも十分でなく、その利用分野が限定されていた。

【0005】これらの問題点を解決するものとして積層シートが提案されており、例えば、特開平 3-155943号

下記式①及び②で示される構造単位を主成分として含有するものであることを特徴とする積層ポリエステルシート。

【化 1】

公報には、中間層に透明性、加工性等に優れたPETを用い、その両側にPETよりも高いガラス転移点を有する、PETとPARとからなるポリエステルの積層したシートが開示されている。

【0006】しかし、この積層シートを、例えば飲食料品用容器等に成形して使用する場合、1～2倍程度の延伸を余りかけない時には、加熱殺菌処理 (95℃×30分) しても耐熱性は保持されているが、容器成形時に絞り加工等により2～10倍という大きな延伸がかかる時には、耐熱性が十分でなく、加熱殺菌処理すると容器が白化するという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性、透明性、加工性等が良好で、飲食料品用容器の成形における絞り加工等の延伸がかけられた場合でも、加熱殺菌処理で白化することのない積層ポリエステルシートを提供しようとするものである。

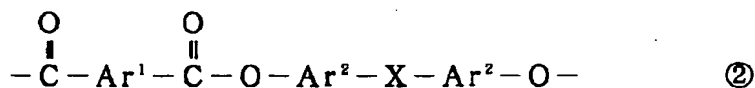
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、中間層と表皮層とを構成するポリエステルのガラス転移点を特定の範囲とすることで、この目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明の要旨は次の通りである。ガラス転移点が78～95℃のポリエステルからなる中間層と、ガラス転移点が 100～145℃のポリエステルからなる表皮層とで構成された積層ポリエステルシートであって、該シートを構成するポリエステルが下記式①及び②で示される構造単位を主成分として含有するものであることを特徴とする積層ポリエステルシート。

【0010】

【化 2】



(式中、 Ar^1 及び Ar^2 はベンゼン環を表し、ベンゼン環はアルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。また、 X はメチレン基、スルホニル基、カルボニル基、シクロヘキシレン基、硫黄原子又は酸素原子を表し、メチレン基の水素原子はメチル基で置換されていてもよい。)

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】本発明におけるポリエステルは、単位①及び②を主成分として含有するものである。単位②における Ar^1 及び Ar^2 はベンゼン環を表し、ベンゼン環はアルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。また、単位②における X はメチレン基、スルホニル基、カルボニル基、シクロヘキシレン基、硫黄原子又は酸素原子を表し、メチレン基の水素原子はメチル基で置換されていてもよい。

【0013】本発明の積層シートを構成する中間層としては、ガラス転移点が78～95℃のポリエステルを用いることが必要である。ガラス転移点が78℃未満では、絞り加工を経て成形された容器を加熱殺菌処理すると、容器が白化するので好ましくない。また、ガラス転移点が95℃を超えると、積層シートの曲げ弾性率が低下するので好ましくない。そのためには中間層を構成するポリエステルにおける単位②の割合は、ポリエステル全体の10～40重量%とするのが望ましい。

【0014】さらに、本発明の積層ポリエステルシートを成形加工する際に発生するポリエステル廃材を有効にリサイクルすることもでき、本発明においては、中間層を構成するポリエステルの全部もしくは一部に、このようリサイクルされたポリエステルを用いることで、コストを低下させることができる。

【0015】本発明のシートにおける表皮層としては、ガラス転移点が100～145℃のポリエステルを用いることが必要である。ガラス転移点が100℃未満では、飲食料品の熱充填時に容器が変形するので好ましくない。また、ガラス転移点が145℃を超えると、積層シートを容器等に成形する際の加工性が低下するので好ましくない。そのためには表皮層を構成するポリエステルにおける単位②の割合は、ポリエステル全体の45～75重量%とするのが望ましい。

【0016】本発明においては、中間層と表皮層の重量比を、60/40～97/3とすることが好ましい。この重量比が60/40より小さいと、積層シートを容器等に成形す

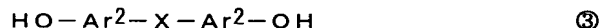
る際の加工性が著しく低下するので好ましくない。また、この重量比が97/3を超えると、飲食料品の熱充填時に容器が変形するので好ましくない。

【0017】本発明におけるポリエステルは、単位①及び②を主成分として含有するものであり、通常は、PET又はこれを主体とするポリエステルとPARとをエステル交換反応することにより得られる。

【0018】PET又はこれを主体とするポリエステルは、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分とを主成分として熔融重縮合反応、あるいは引き続いて固相重合して得られるものであり、その極限粘度は0.50～1.20にあるものが望ましい。

【0019】PETには、上記成分の他に、フタル酸、イソフタル酸、2,5-ジブロムテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分、トリメリット酸、トリメシ酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸成分、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸等の脂肪族ジカルボン酸成分、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール等の脂肪族ジオール成分、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族多価アルコール成分、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール等の脂環族ジオール成分、p-キシリレングリコール、ビスフェノールAやビスフェノールSのエチレンオキシド付加体等の芳香族ジオール成分等がPETの特性を損なわない範囲で少量共重合されていてもよい。

【0020】本発明におけるPARは、芳香族ジカルボン酸成分と下記式③で示されるビスフェノール類との重合により得られる芳香族ポリエステルであり、その極限粘度は0.40～1.00にあるものが望ましい。



(式中、 Ar^2 及び X は式②と同じである。)

【0021】芳香族ジカルボン酸成分の好ましい例としては、テレフタル酸成分及び／又はイソフタル酸成分が挙げられるが、特にテレフタル酸成分とイソフタル酸成分との混合物を用いると、得られるPARの溶融加工性及び総合的性能の面で好ましい。かかる混合物のとき、その混合比は任意に選ぶことができるが、テレフタル酸成分／イソフタル酸成分＝9／1～1／9（モル比）が好ましく、特に溶融加工性及び性能のバランスの点で7／3～3／7（モル比）、さらには1／1（モル比）がより好ましい。

【0022】式③で示されるビスフェノール類としては、ビスフェノールA〔2,2-ビス（4-ヒドロキフェニル）プロパン〕、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル）プロパン、ビスフェノールS〔4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン〕、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等が挙げられるが、ビスフェノールAが特に好ましい。また、これらは単独で使用してもよいし、2種類以上混合して使用してもよい。さらに、前記のビスフェノール類はパラ体であるが、オルソ体もしくはメタ体のビスフェノール類を使用してもよく、これらビスフェノール類にエチレングリコール、プロピレングリコール等を併用してもよい。

【0023】PARの好ましい例としては、テレフタル酸クロリド／イソフタル酸クロリド＝1／1（モル比）とビスフェノールAとの界面重合により得られるユニチカ社製のUPリマー（商品名）が挙げられる。

【0024】単位①及び②を主成分として含有するポリエステルを製造する方法としては、例えば、PET又はこれを主体とするポリエステルとPARと触媒とを反応器に仕込み、減圧下で溶融加熱してエステル交換反応させ、反応が完結した段階で反応器より払出してペレット状にする方法がある。この際、触媒としては酢酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の化合物を用いることが好ましい。

【0025】また、PET又はこれを主体とするポリエステルとPARと上記の触媒とを、ターンブラーブレンダー等の各種のブレンダーを用いて混合した後、溶融混練してエステル交換反応させ、一軸押出機もしくは二軸押出機を用いてペレット状にする方法（以下、この方法を溶融ブレンド法という。）がある。

【0026】さらに、PET又はこれを主体とするポリエステルとPARとを、溶融成形時に単にブレンドする

方法（以下、この方法を成形ブレンド法という。）もあるが、本発明においては溶融ブレンド法を用いてポリエステルを製造するのがより好ましい。

【0027】本発明の積層ポリエステルシートは、従来のPET系ポリエステルで用いられている成形法をそのまま適用して製造することができ、例えば、中間層と表皮層を構成するポリエステルを所定の重量割合に調整しながら、Tダイを備えた多層押し出しシート成形装置で溶融押し出し、適度の倍率に延伸した後、冷却ローラーで冷却することにより得ることができる。

【0028】また、本発明においては、中間層の中心部にさらに別の層としてガスバリアー性の高いエチレン／ビニルアルコール共重合体、ポリメタキシリレンアジパミド、非晶性ポリアミド樹脂等のガスバリアー層を設けることにより、耐熱性及びガスバリアー性に優れたシートとすることもできる。この場合には、ガスバリアー層の外側には接着剤層として、無水マレイン酸グラフト変性したエチレン／酢酸ビニル共重合体や高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン又はポリプロピレン等を用いるのが好ましい。

【0029】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例において特性値は次のようにして測定した。

(a) 極限粘度〔 η 〕

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度20℃で測定し、dl/g単位で表した。

(b) ガラス転移点（ T_g ）

示差走査型熱量計（島津製作所社製、DT-40型）を用いて、昇温速度20℃/分で測定した。

(c) 耐熱性

積層ポリエステルシートを熱処理した後、シートの曲げ弾性率と白濁度合を測定することにより耐熱性の指標とした。なお、曲げ弾性率は、ASTM D790に基づいて測定し、熱処理後の曲げ弾性率が 5×10^5 Paを保持できる温度でもって耐熱性を判定した。

○：95℃で30分間の熱処理を行っても、曲げ弾性率 $\geq 5 \times 10^5$ Pa

△：75℃以上～95℃未満で30分間の熱処理を行ったとき、曲げ弾性率 $\geq 5 \times 10^5$ Pa

×：75℃未満で30分間の熱処理を行ったときのみ、曲げ弾性率 $\geq 5 \times 10^5$ Pa また、シートの白濁度合は目視により判定した。

○：95℃で30分間以上の熱処理を行っても白濁せず、耐熱性が良好

△：80℃で30分間以上の熱処理を行っても白濁せず、耐熱性が普通

×：80℃で30分間未満の熱処理を行うと白濁し、耐熱性が不良

(d) 二次加工性

積層ポリエステルシートを用いて、サーモフォーミング成形を行い、二次加工性の指標とした。

○：二次加工性が良好

×：二次加工性が不良

【0030】実施例1～9及び比較例1～5

〔 η 〕0.81のPETと〔 η 〕0.68のPAR（ユニチカ社製、Uポリマー）とを表1に示す割合で配合し、これに酢酸ナトリウムを0.06重量%添加し、二軸押出機（池貝鉄工社製、PCM-30）を用いて、280～320℃（PARの割合が大きいものほど温度を高め）に設定）で熔融ブレンドした後、ストランド状に押出し、種々のT_gを有するポリエステルのペレットを得た。ただし、実施例6は成形ブレンド方法を採用した。次いで、Tダイを備えた多

層押出しシート成形装置を用いて、中間層と表皮層の重量比が表1の値になるように、下記の条件でシートを押出し、表1に示す倍率で延伸した後、30℃の冷却ローラーで冷却して、厚み300 μ mもしくは120 μ mの積層ポリエステルシートを得た。

（押出し条件）中間層側シリンダー温度：270～300℃、表皮層側シリンダー温度：275～310℃、ジャンクションブロック、フィーダーブロック及びダイス温度：270～280℃に設定して押出した。ただし、PARの割合が大きいものほど温度を高め）に設定した。得られたシートの特性値を表1に示す。

【0031】

【表1】

		中間層のポリエステル		表皮層のポリエステル		ポリエステルの製造法	中間層と表皮層との重量比 (wt/wt)	ポリエステル積層シート				
		T _g (°C)	①/② (wt/wt)	T _g (°C)	①/② (wt/wt)			延伸倍率 (%)	厚み (μ m)	曲げ弾性率	白濁度合	二次加工性
実施例	1	85	75/25	121	40/60	熔融ブレンド	60/40	330	300	○	○	○
	2	85	75/25	121	40/60	熔融ブレンド	80/20	330	300	○	○	○
	3	85	75/25	121	40/60	熔融ブレンド	97/3	330	300	○	○	○
	4	78	90/10	121	40/60	熔融ブレンド	80/20	330	300	○	○	○
	5	95	60/40	121	40/60	熔融ブレンド	80/20	330	300	○	○	○
	6	78	90/10	121	40/60	成形ブレンド	80/20	330	300	○	○	○
	7	85	75/25	100	55/45	熔融ブレンド	80/20	330	300	○	○	○
	8	85	75/25	145	25/75	熔融ブレンド	80/20	330	300	○	○	○
	9	85	75/25	121	40/60	熔融ブレンド	80/20	800	120	○	○	○
比較例	1	85	75/25	121	40/60	熔融ブレンド	50/50	330	300	○	○	×
	2	73	100/0	121	40/60	熔融ブレンド	80/20	330	300	×	×	○
	3	106	50/50	100	55/45	熔融ブレンド	80/20	330	300	×	○	○
	4	85	75/25	95	60/40	熔融ブレンド	80/20	330	300	×	×	○
	5	85	75/25	155	20/80	熔融ブレンド	80/20	330	300	○	○	×

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、透明性、加工性等が良好で、飲食料品用容器の成形における絞り加工

等の延伸がかけられた場合でも、加熱殺菌処理で白化することのない積層ポリエステルシートを得ることができ